

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

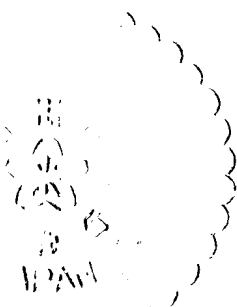
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 9月17日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-324825  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-324825]

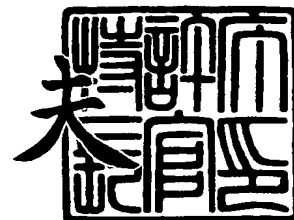
出願人 住友金属鉱山株式会社  
Applicant(s):



2003年11月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3092185

【書類名】 特許願  
【整理番号】 KSMK1590-P  
【提出日】 平成15年 9月17日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C01G 15/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市川市中国分 3 - 1 8 - 5 住友金属鉱山株式会社 中央  
                                研究所内  
    【氏名】 阿部 能之  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市川市中国分 3 - 1 8 - 5 住友金属鉱山株式会社 中央  
                                研究所内  
    【氏名】 石山 典子  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000183303  
    【氏名又は名称】 住友金属鉱山株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100084087  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 鴨田 朝雄  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100108877  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 鴨田 哲彰  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2002-292434  
    【出願日】 平成14年10月 4日  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2002-359975  
    【出願日】 平成14年12月11日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 044004  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0200551

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

酸化インジウムを主成分とし、チタンを含有する酸化物透明電極膜において、酸化インジウムのインジウムがチタンに、チタン／インジウムの原子数比で  $0.003 \sim 0.120$  の割合で、置換され、かつ酸化インジウムは結晶質であり、かつ酸化物透明電極膜の比抵抗が  $5.7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  以下であることを特徴とする酸化物透明電極膜。

## 【請求項 2】

チタン／インジウムの原子数比で  $0.003 \sim 0.050$  の割合で、かつ酸化物透明電極膜の比抵抗が  $4.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の酸化物透明電極膜。

## 【請求項 3】

波長  $1000 \sim 1400 \text{ nm}$  における平均光透過率が  $60\%$  以上であることを特徴とする請求項 1～2 のいずれかに記載の酸化物透明電極膜。

## 【請求項 4】

ホール効果測定によるキャリア電子濃度が  $5.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の酸化物透明電極膜。

## 【請求項 5】

ホール効果測定によるキャリア電子濃度が  $4.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以下であることを特徴とする請求項 4 に記載の酸化物透明電極膜。

## 【請求項 6】

ホール効果測定によるキャリア電子の移動度が  $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の酸化物透明電極膜。

## 【請求項 7】

ホール効果測定によるキャリア電子の移動度が  $60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上であることを特徴とする請求項 6 に記載の酸化物透明電極膜。

## 【請求項 8】

ホール効果測定によるキャリア電子の移動度が  $70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上であることを特徴とする請求項 6 に記載の酸化物透明電極膜。

## 【請求項 9】

酸化インジウムを主成分とし、チタンおよびタングステンを含有する酸化物透明電極膜において、酸化インジウムのインジウムが、チタンおよびタングステんに、チタン／インジウムの原子数比を  $x$ 、タングステン／インジウムの原子数比を  $y$  とすると、式 (1) を満たす割合で、置換され、

$$0.019 - 1.90x \leq y \leq 0.034 - 0.28x \quad (1)$$

かつ、酸化インジウムは結晶質であり、比抵抗が  $5.7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  以下であることを特徴とする酸化物透明電極膜。

## 【請求項 10】

チタン／インジウムの原子数比を  $x$ 、タングステン／インジウムの原子数比を  $y$  とすると、式 (2)

$$0.019 - 1.27x \leq y \leq 0.034 - 0.68x \quad (2)$$

を満たす割合であり、かつ比抵抗が  $3.8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  以下であることを特徴とする請求項 9 に記載の酸化物透明電極膜。

## 【請求項 11】

波長  $1000 \sim 1400 \text{ nm}$  における平均光透過率が  $60\%$  以上であることを特徴とする請求項 9～10 のいずれかに記載の酸化物透明電極膜。

## 【請求項 12】

ホール効果測定によるキャリア電子濃度が  $5.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以下であることを特徴とする請求項 9～11 のいずれかに記載の酸化物透明電極膜。

## 【請求項 13】

ホール効果測定によるキャリア電子濃度が  $4.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以下であることを特徴と

する請求項 12 に記載の酸化物透明電極膜。

【請求項 14】

ホール効果測定によるキャリア電子の移動度が  $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上であることを特徴とする請求項 9～13 のいずれかに記載の酸化物透明電極膜。

【請求項 15】

ホール効果測定によるキャリア電子の移動度が  $60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上であることを特徴とする請求項 14 に記載の酸化物透明電極膜。

【請求項 16】

ホール効果測定によるキャリア電子の移動度が  $70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上であることを特徴とする請求項 15 に記載の酸化物透明電極膜。

【請求項 17】

構成元素が実質的にインジウム、チタン、酸素である酸化物焼結体から作製されたスパッタリングターゲット、または、構成元素が実質的にインジウム、チタン、タングステン、酸素である酸化物焼結体から作製されたスパッタリングターゲットを使って、基板温度を  $100^\circ\text{C}$  以上とし、スパッタガスに酸素を 0.25% 以上含むアルゴンと酸素の混合ガスを使用して、スパッタリング法で成膜することを特徴とする請求項 1～16 のいずれかに記載の酸化物透明電極膜の製造方法。

【請求項 18】

透明基板の上に請求項 1～16 のいずれかに記載の酸化物透明電極膜を形成した透明導電性基材。

【請求項 19】

波長  $1000 \sim 1400 \text{ nm}$  における平均光透過率が 60% 以上であり、表面抵抗が  $30 \Omega/\square$  以下であることを特徴とする請求項 18 に記載の透明導電性基材。

【請求項 20】

請求項 1～16 のいずれかに記載の酸化物透明電極膜を用いたことを特徴とする太陽電池。

【請求項 21】

電極層を設けた基板または電極性を備えた金属基板上に、p 型半導体の光吸収層、その上に n 型半導体の中間層、その上に半導体の窓層、その上に n 型の透明電極層を順次積層した構造の太陽電池において、該透明電極層に請求項 1～16 のいずれかに記載の酸化物透明電極膜を用いることを特徴とする太陽電池。

【請求項 22】

透明性基板上に透明電極層、その上に半導体の窓層、その上に n 型の半導体の中間層、その上に p 型の半導体の光吸収層を順次積層した構造の太陽電池において、該透明電極層に請求項 1～16 のいずれかに記載の酸化物透明電極膜を用いることを特徴とする太陽電池。

【請求項 23】

光吸収層が、 $\text{CuInSe}_2$ 、 $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuGaSe}_2$ 、 $\text{CuGaS}_2$  およびこれらの固溶体、および  $\text{CdTe}$  から選ばれる少なくとも一つである請求項 21 または 22 に記載の太陽電池。

【請求項 24】

中間層が、溶液析出の  $\text{CdS}$  層または  $(\text{Cd}, \text{Zn})\text{S}$  層である請求項 21～23 のいずれかに記載の太陽電池。

【請求項 25】

窓層が、 $\text{ZnO}$  あるいは  $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{O}$  である請求項 21～24 のいずれかに記載の太陽電池。

【請求項 26】

一対の電極と、該電極間に挟持された光検知材料層とを有する光検出素子において、該電極のうち少なくとも一方に、請求項 1 から 16 のいずれかに記載の酸化物透明電極膜を用いることを特徴とする光検出素子。

**【請求項 2 7】**

前記光検知材料層が赤外線検知材料層であることを特徴とする請求項 2 6 に記載の光検出素子。

**【書類名】 明細書**

**【発明の名称】** 酸化物透明電極膜とその製造方法、透明導電性基材、太陽電池および光検出素子

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、低抵抗で、可視域から赤外域の透過率の高い酸化物透明電極膜と、それを用いた透明導電性基材、太陽電池および光検出素子に関する。

**【背景技術】****【0002】**

酸化物透明電極膜は、高い導電性と可視光領域での高い透過率とを有する。このため、酸化物透明電極膜は太陽電池、液晶表示素子、その他各種受光素子等の電極として利用されている。特に、低抵抗で、透過率の高い酸化物透明電極膜を形成できるスパッタリングターゲットあるいはイオンプレーティングタブレットを用いて形成される酸化物透明電極膜は、太陽光エネルギーを十分利用することができ、太陽電池に好適である。

**【0003】**

酸化物透明電極膜には、アンチモンやフッ素がドーピングされた酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) 膜や、アルミニウムやガリウムがドーピングされた酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) 膜や、錫がドーピングされた酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) 膜などが広範に利用されている。特に錫がドーピングされた酸化インジウム膜、すなわち  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  膜はITO (Indium tin oxide) 膜と称され、低抵抗の膜が容易に得られることから良く用いられている。

**【0004】**

これらの膜は、キャリア電子濃度の高い酸化物透明電極膜であり、近赤外域の波長での反射吸収特性に優れているため、自動車窓ガラスや建築物の窓ガラス等に用いる熱線反射膜や、各種の帯電防止膜、冷凍ショーケースなどの防曇用の透明発熱体としても利用されている。

**【0005】**

上記の酸化物透明電極膜の製造方法としては、スパッタリング法や蒸着法、イオンプレーティング法、透明導電層形成用塗液を塗布する方法が良く用いられている。特に、スパッタリング法やイオンプレーティング法は、蒸気圧の低い材料を用いて被成膜物質（以下、単に「基板」と示す。）上に膜を形成する場合や、精密な膜厚制御が必要とされる際に有効な手法であり、操作が非常に簡便であることから広範に利用されている。

**【0006】**

スパッタリング法では、一般に、約10Pa以下のアルゴンガス圧のもとで、基板を陽極とし、ターゲットを陰極としてこれらの間にグロー放電を起こしてアルゴンプラズマを発生させ、プラズマ中のアルゴン陽イオンを陰極のターゲットに衝突させ、これによってターゲット成分の粒子をはじき飛ばし、該粒子を基板上に堆積させて成膜するというものである。

**【0007】**

スパッタリング法は、アルゴンプラズマの発生方法で分類され、高周波プラズマを用いるものは高周波スパッタリング法、直流プラズマを用いるものは直流スパッタリング法という。また、ターゲットの裏側にマグネットを配置してアルゴンプラズマをターゲット直上に集中させ、低ガス圧でもアルゴンイオンの衝突効率を上げて成膜する方法をマグネトロンスパッタ法という。通常、上記の酸化物透明電極膜の製造法には直流マグネトロンスパッタ法が採用されている。また、直流プラズマをベースにして高周波を重ねさせたプラズマを用いる場合もある。これは高周波重畳直流スパッタリングとよび、放電電圧を下げることができる。高周波重畳直流スパッタリングは、酸化物ターゲットを用いて酸化物膜を作製する場合によく利用される。低放電電圧でスパッタリングを行えるため、ターゲットから発生した酸素イオンによる膜への衝撃を少なくして良質の膜を得ることができる。

**【0008】**

ここで、太陽電池はp型とn型の半導体を積層したものであり、半導体の種類によって

大別される。もっとも多く使用されている太陽電池は、安全で資源量の豊富なシリコンを用いたものである。シリコンを用いた太陽電池の中には、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコンの3種類がある。また、化合物薄膜系太陽電池とよばれる  $\text{CuInSe}_2$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{CdTe}$  などの化合物半導体の薄膜を用いた太陽電池も開発が行われている。その例として、特開平5-218479号公報、特開平9-55526号公報、特開平11-145493号公報などに記されている。何れのタイプの太陽電池でも、太陽電池の太陽光が入射する側の電極には酸化物透明電極膜が不可欠であり、従来、ITO膜や、アルミニウムやガリウムがドーピングされた酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) 膜が利用されてきた。

#### 【0009】

次に、上記の化合物薄膜系太陽電池について詳説する。化合物薄膜を用いた太陽電池は、通常は広いバンドギャップを持つ化合物半導体薄膜 (n型半導体の中間層) と狭いバンドギャップを持つ化合物薄膜 (p型半導体の光吸収層) のヘテロ接合で構成されている。中間層としてn型半導体を、吸収層としてp型半導体を用いるのは、太陽電池の中間層に適した広いバンドギャップ ( $> 2.4 \text{ eV}$ ) を持つp型半導体薄膜があまり存在しないことや少数キャリアの拡散長が電子のほうが長いからである。光吸収層のp型半導体としては、 $\text{CuInSe}_2$ 、 $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuGaSe}_2$ 、 $\text{CuGaS}_2$  およびこれらの固溶体や  $\text{CdTe}$  が利用可能である。より高いエネルギー変換効率を得るために必要とされる条件は、より多くの光電流を得るための光学的な最適設計と、界面または特に吸収層においてキャリアの再結合のない高品質なヘテロ接合および薄膜を作ることである。高品質なヘテロ界面は、中間層と吸収層の組合せと関係が深く、 $\text{CdS}/\text{CdTe}$  系や  $\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$  系、 $\text{CdS}/\text{Cu(In, Ga)Se}_2$  系などにおいて有用なヘテロ接合が得られている。また、太陽電池の高効率化の試みとして、より広いバンドギャップをもつ半導体、たとえば、中間層の半導体薄膜として  $\text{CdZnS}$  等の試みによって、太陽光の短波長光の感度向上がはかられている。さらに、 $\text{CdS}$  や  $(\text{Cd}, \text{Zn})\text{S}$  の入射光側には、それらの薄膜よりバンドギャップの大きな半導体、たとえば、 $\text{ZnO}$  や  $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{O}$  薄膜などを窓層として配することにより、再現性の高い高性能な太陽電池が提案されている。太陽光が入射する側の電極として利用されている酸化物透明電極膜としては、従来、ITO膜や、アルミニウムやガリウムがドーピングされた酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) 膜が利用されている。

#### 【0010】

ここで用いられる酸化物透明電極膜に要求される特性には、低抵抗であることと、太陽光の透過率が高いことがある。太陽光のスペクトルは  $350 \text{ nm}$  の紫外線から  $2500 \text{ nm}$  の赤外線までを含み、これらの光エネルギーを有効に電気エネルギーに変換できるよう、なるべく広い波長範囲の光を透過できる酸化物透明電極膜が必要とされる。

#### 【0011】

次に、可視光および赤外光の領域における光検出素子について詳述する。光通信技術や医療診断、環境計測の高度化に向けて、微弱光の計測が必要となっている。微弱光の計測は、精密な分光分析や天体観測だけでなく、生体発光の検出や血中微量物質の光化学的分析などの分野でも必要である。従来、微弱光計測は主に可視領域付近において利用されてきたが、より長波長の近赤外領域においても需要が高まっている。生体内での動きが注目される活性酸素の発光 (波長  $1.3 \mu\text{m}$ )、光ファイバーの低損失領域 (波長  $1.3 \mu\text{m}$  または  $1.55 \mu\text{m}$  帯)、眼に安全なレーザーの領域 ( $1.4 \mu\text{m}$  以上) は何れも赤外領域であるため、微弱赤外線の検出素子の開発が活発に行われている。

#### 【0012】

光ファイバー通信で用いられる波長は赤外域であり、 $1.3 \mu\text{m}$  帯や  $1.55 \mu\text{m}$  帯赤外線源が主に用いられることが多く、同時にこれらの波長の赤外線を検出するための高性能の光検出素子が必要となる。光検出素子は一般に、一対の電極の間に光検知材料層が挟まれた構造をとっている。赤外線を検出するための光検知材料層には、 $\text{Ge}$  や  $\text{InGeAs}$  をベースとした半導体材料を用いたタイプ (フォトダイオード (PD) やアバランシェ

フォトダイオード (APD) )、アルカリ土類金属元素の硫化物或いはセレン化物に、E u、C e、M n、C uの中から選ばれる1種類以上の元素と、S m、B i、P bの中から選ばれる1種類以上の元素とを添加した材料 (特開平5-102499) などがある。非晶質珪素ゲルマニウムと非晶質珪素との積層体 (特開2001-127336号公報) を用いたAPDも知られている。光検出素子の光入射側の電極には透光性の電極が用いられ、ITOが利用される (例えば特開平5-102499号公報、特開平11-214737号公報、特開2001-127336号公報など)。

#### 【0013】

一般に、物質に光が入射すると、一部は反射され、残りの一部は物質内に吸収され、さらにその残りが透過される。I n<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系やZ n O系の透明導電材料はn型半導体であり、キャリア電子が存在して、その移動が電気伝導に寄与する。このような酸化物透明電極膜中のキャリア電子は赤外線を反射したり吸収したりする。膜中のキャリア電子濃度が多くなると赤外線の反射と吸収は多くなる (「透明導電膜の技術」、日本学術振興会編、オーム社、p. 55~57に記載)。つまり、キャリア電子濃度が高くなると赤外線の透過を低下させる。赤外線の透過を低下させないためのキャリア電子濃度は $5.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下、好ましくは $4.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。

#### 【0014】

従来用いられていた前記ITO膜や酸化亜鉛 (Z n O) 膜は、キャリア電子濃度が $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上であるから、低抵抗であるが、1000 nm以上の赤外線を吸収したり反射したりして、ほとんど通さない。

#### 【0015】

また、一般に、物質の比抵抗 $\rho$ は、キャリア電子濃度 $n$ とキャリア電子の移動度 $\mu$ の積に依存する ( $1/\rho = en\mu$ 、 $e$ :電荷素量)。赤外線透過率を上げるためには、キャリア電子をなるべく少なくすればよいが、比抵抗 $\rho$ を小さくするために移動度 $\mu$ を大きくする必要がある。

#### 【0016】

従来材料の低抵抗の酸化物電極膜におけるキャリア電子の移動度は、例えばITO膜では約 $20 \sim 30 \text{ cm}^2/\text{Vs e c}$ である。酸化インジウム (I n<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 系などのn型半導体のキャリア電子の移動度は、主に、イオン化不純物散乱や中性不純物散乱などに支配されていると言われている (不純物は、イオンの状態で含まれる不純物をイオン化不純物、周囲に余分な酸素が吸着して中性の状態で含まれる不純物を中性不純物と呼んでいる)。キャリア電子を増大させるために添加する不純物元素の量が多くなると、キャリア電子は、散乱され、その移動度は低下する。

#### 【0017】

ITOのような材料でも酸素欠損を少なくするような成膜、つまり、スパッタ時に酸素の導入量を増やすことによって、キャリア電子を少なくして赤外線透過率を上げることが可能である。しかし、この方法では中性不純物が増大してしまい、それによる移動度の著しい低下が生じ、電気抵抗率が上がってしまう。

#### 【0018】

酸化物透明電極膜としては、チタンを添加した酸化インジウム膜も、従来から知られている。例えば、最も古いものでは、J. L. Vossen の記した文献 (RCA Review、1971年32巻、p. 289~296) がある。この文献は、RFスパッタリングによるITO膜の特性の記述が中心であるが、スズ以外の不純物としてT i O<sub>2</sub>を20モル%添加したI n<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の作製例が記されている。しかし、この膜の組成は、本発明の膜組成と著しく異なり、当該膜の電気抵抗率 (比抵抗) は $7.5 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ と著しく高い。

#### 【0019】

また、特開昭59-204625号公報には、酸化チタンを5質量%含む酸化インジウムターゲットを用いて、スパッタリング法で、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、チタンを含む酸化インジウム膜を製造する方法が記載されている。しかし、ポリエチレンテレフタレート (polyethylene terephthalate) のような有機高分子物質は、ガラス転



移温度が約70℃である(理化学辞典第3版、p. 1284、岩波書店)ため、70℃以上に加熱すると溶融してしまうため、70℃以下の基板温度でしかスパッタリングによる成膜が行えず、このような条件で作られた膜の構造は非晶質か、一部に結晶相が混在した非晶質である。膜中に非晶質部分が存在すれば移動度が低い膜であると判断されるが、この公報には、キャリア電子濃度や移動度、赤外線透過率に関する記載がない。

#### 【0020】

特開平9-209134号公報には、チタンを含む酸化インジウムターゲットと、それからスパッタリング法で作製した膜の特性について記載されている。この公報では、タッチパネル用の高い比抵抗の酸化物電極膜を狙っており、実施例では $1.0 \times 10^{-3} \sim 9.4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ の高い比抵抗のチタンを含む酸化インジウム膜が記されている。また比較例のチタンを含む酸化インジウム膜も、最も比抵抗の低いもので $0.6 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ の比抵抗である。何れもかなり高い比抵抗を有している。

#### 【0021】

ITOをベースにしてこれにチタンを添加した膜材料に関する特許公報もいくつかある。しかし、スズを含んでいるために本発明の膜とは明らかに区別される。すなわち、酸化インジウム膜中にスズが含まれると、従来から知られているように大量のキャリア電子を放出するため、キャリア電子濃度が高くて、赤外線領域の透過率の低い膜しか得られない。たとえば、特開平9-161542号公報には、タッチパネル用のチタンとスズを添加した酸化インジウム膜が記載されている。しかしこの公報で記されている比抵抗は $9.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以上と高くなっている。

#### 【0022】

また、特開平6-349338号公報においても、ITOもしくは酸化インジウムにチタンを添加した膜が記載されている。しかし基板としてポリエチレンテレフタレート有機高分子成形物を用いているため、加熱しながらのスパッタ成膜は困難である。有機高分子の溶融しない低温(70℃以下)でスパッタ成膜を行うと、通常、膜構造は完全に非晶質もしくは結晶相を一部で含む非晶質しか得られず、結晶膜とは明らかに異なっている。また、シート抵抗と膜厚が記載されているが、それらから計算した比抵抗(比抵抗=シート抵抗×膜厚)は高い値を示している。

#### 【0023】

特開平7-54132号公報には、焼結体の密度を上げるために50~500ppmのTiを添加したITO焼結体ターゲット(SnO<sub>2</sub>量10質量%)が記されており、このターゲットを用い、100~300℃の基板加熱を行いながらスパッタリングで作製した $1.7 \sim 2.9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ の低抵抗の酸化物電極膜が記されている。しかし、この膜のキャリア電子濃度と移動度、赤外線領域の透過特性についての記載はなく、ITOベースの材料であるため、キャリア電子発生に寄与する添加元素のほとんどはスズであり、従来のITO並に高いキャリア電子濃度のため、赤外線の透過率は低いものと判断される。

#### 【0024】

一方、赤外線透過率の高い酸化インジウム系の酸化物透明電極膜として、本発明者らは特願2002-200534号にて、タングステンを含有する酸化インジウム材料を提案した。この特許出願の明細書には、基板温度を200~300℃にして赤外線透過率の高い低抵抗の酸化物透明電極を作製している例を記載してある。この明細書記載の酸化物透明電極膜は、たとえば、100℃や150℃という低温で成膜すると比抵抗が上がることを示している。酸化物透明電極膜のスパッタリングによる製造では、基板温度が低いほど、加熱時間の短縮と基板加熱電力の軽減が実現できるため、この発明では、製造コストと生産性の点で課題を残していた。

#### 【0025】

なお、チタンとタングステンを共に含有する低抵抗の酸化インジウムについては、これまでに報告されていない。

【特許文献1】特開昭59-204625号公報

【特許文献2】特開平9-209134号公報

- 【特許文献3】特開平9-161542号公報
- 【特許文献4】特開平6-349338号公報
- 【特許文献5】特開平7-54132号公報
- 【特許文献6】特願2002-200534号公報
- 【特許文献7】特開平5-218479号公報
- 【特許文献8】特開平9-55526号公報
- 【特許文献9】特開平11-145493号公報
- 【特許文献10】特開平5-102499号公報
- 【特許文献11】特開平11-214737号公報
- 【特許文献12】特開2001-127336号公報
- 【非特許文献1】透明導電膜の技術、日本学術振興会編、オーム社、p.55～57
- 【非特許文献2】J. L. Vossen : RCA Review、1971年32巻、p.289～296
- 【非特許文献3】理化学辞典第3版、岩波書店、p.1284

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0026】

上記ITO膜や酸化亜鉛(ZnO)膜は、低抵抗で可視光領域での透過率が高いが、赤外領域での透過率が低く、これらの膜を光入射側に用いた太陽電池は赤外領域の太陽光エネルギーを十分利用することができなかった。また、ITO膜や酸化亜鉛膜を光入射側の電極に用いた光検出素子では、赤外線を光検知材料層に入射させる割合が小さく、赤外光検出の感度が悪かった。酸化物透明電極膜による赤外線の反射や吸収はキャリア電子濃度が大きいほど大きくなるから、これらのITO膜や酸化亜鉛(ZnO)膜で赤外領域での透過率が低いのは、低抵抗の裏返しとしてキャリア電子濃度が高いためと考えられる。

【0027】

本発明は、上記課題を克服することを目的に提案された材料であり、可視光領域だけでなく赤外線領域においても透過性に優れ、しかも低抵抗値を有する酸化物透明電極膜を提供することを目的としている。また、本発明の酸化物透明電極膜を太陽電池に用いることによって、従来では不可能であった赤外線領域の太陽光エネルギーの高効率利用を可能にする。さらに、本発明の酸化物透明電極膜を光検出素子の光入射側に用いることによって、電極の役割を担いながら、赤外線を入射電極内で減衰することなく赤外線検知材料層まで効率よく届かせることができ、従来よりも微弱な赤外線を検出できる光検出素子を実現することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0028】

上記の目的を達成するために、本発明に係る酸化物透明電極膜は、次のような構成としたものである。

【0029】

すなわち、本発明の第1の特徴による酸化物透明電極膜は、酸化インジウムを主成分とし、チタンを含有し、該酸化インジウムは結晶質であり、該酸化インジウムのインジウムがチタンに、チタン／インジウムの原子数比で0.003～0.120の割合で置換され、かつ酸化物透明電極膜の比抵抗が $5.7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 以下であることを特徴とする。なお、当該酸化物透明電極膜は、チタンを含有する酸化インジウムからなるということもできる。

【0030】

チタン／インジウムの原子数比で0.003～0.050の割合で、かつ酸化物透明電極膜の比抵抗が $4.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 以下であることがさらに好ましい。

【0031】

本発明の第2の特徴による酸化物透明電極膜は、酸化インジウムを主成分とし、チタンおよびタングステンを含有し、該酸化インジウムは結晶質であり、該酸化インジウムのイ

ンジウムが、チタンおよびタングステンに、チタン／インジウムの原子数比を  $x$ 、タングステン／インジウムの原子数比を  $y$  とすると、式 (1)

$$0.019 - 1.90x \leq y \leq 0.034 - 0.28x \quad (1)$$

を満たす割合で、置換され、かつ比抵抗が  $5.7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  以下であることを特徴とする。

#### 【0032】

チタン／インジウムの原子数比を  $x$ 、タングステン／インジウムの原子数比を  $y$  とすると、式 (2)

$$0.019 - 1.27x \leq y \leq 0.034 - 0.68x \quad (2)$$

を満たす割合で、かつ比抵抗が  $3.8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  以下であることがさらに好ましい。なお、当該酸化物透明電極膜は、チタンおよびタングステンを含有する酸化インジウムからなるということもできる。

#### 【0033】

本発明の酸化物透明電極膜は、波長  $1000 \sim 1400 \text{nm}$  における平均光透過率が 60% 以上であることが好ましい。

#### 【0034】

本発明の酸化物透明電極膜は、ホール効果測定によるキャリア電子濃度が  $5.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  以下、さらには  $4.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  以下であることが好ましい。

#### 【0035】

本発明の酸化物透明電極膜は、ホール効果測定によるキャリア電子の移動度が  $40 \text{cm}^2/\text{Vs}$  以上、さらには  $60 \text{cm}^2/\text{Vs}$  以上、さらには  $70 \text{cm}^2/\text{Vs}$  以上であることが好ましい。

#### 【0036】

また、構成元素が実質的にインジウム、チタン、酸素である酸化物焼結体から作製されたスパッタリングターゲット、または、構成元素が実質的にインジウム、チタン、タングステン、酸素である酸化物焼結体から作製されたスパッタリングターゲットを使って、基板温度を  $100^\circ\text{C}$  以上とし、スパッタガスに酸素を 0.25% 以上含むアルゴンと酸素の混合ガスを使用して、スパッタリング法で成膜することが好ましい。

#### 【0037】

また、本発明の透明導電性基材は、透明基板の上に前記酸化物透明電極膜を形成したもので、波長  $1000 \sim 1400 \text{nm}$  における平均光透過率が 60% 以上であり、表面抵抗が  $30 \Omega/\square$  以下であることが好ましい。

#### 【0038】

本発明は、また可視域だけでなく赤外域の透過率に優れ、かつ、低抵抗である前記酸化物透明電極膜を電極に用いた高効率の太陽電池を提供する。ここで言う太陽電池とは、例えば、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコンを用いたシリコン系太陽電池、 $\text{CuInSe}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{CdTe}$  などの化合物半導体を用いた太陽電池、さらに色素増感型太陽電池などが含まれるが、これらに限定したものではない。

#### 【0039】

本発明は、可視域だけでなく赤外域の透過率に優れ、かつ、低抵抗である前記酸化物透明電極膜を用いた光検知素子を提供する。すなわち、一対の電極と、該電極間に挟持された光検知材料層とを有する光検出素子において、該電極のうち少なくとも一方が前記酸化物透明電極膜を用いる。なお、光検出素子は、光検知材料層を赤外線検知材料層として設けて、赤外線検出用とすることもできる。

#### 【発明の効果】

#### 【0040】

本発明に従えば、可視光領域だけでなく赤外線領域も透過性に優れ、しかも低抵抗値を有する酸化物透明電極膜を提供することができる。また、本発明の酸化物透明電極膜は、 $100 \sim 150^\circ\text{C}$  の低温基板加熱のスパッタリング成膜でも製造することが可能であるた

め、製造コストの大幅な軽減と生産性を上げることが可能となり、産業上極めて有用な発明といえる。本発明の酸化物透明電極膜を各種の太陽電池の光入射側の透明電極に用いることによって、従来では不可能であった赤外線領域の太陽光エネルギーを高効率に利用することができる。また、本発明の酸化物透明電極膜を光入射側の電極に用いた光検出素子は、従来材料（ITO）を用いた同じ構造の光検出素子と比べて、微弱な赤外線を検出でき、感度も高く、特に光通信の分野で極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0041】

本発明に係る酸化物透明電極膜は、スパッタリング法あるいはイオンプレーティング法により成膜することができる。すなわち、スパッタリング法では、原料であるスパッタリングターゲットとしてチタンを含む酸化インジウム焼結体ターゲットを用い、スパッタリング装置内に基板と前記ターゲットを配置し、酸素ガスを含むアルゴン不活性ガス雰囲気中で、前記基板を所定の温度加熱し、この基板と前記ターゲットとの間に電界を印加してターゲット基板間にプラズマを発生させることによって、酸化インジウムのインジウムの一部をチタンで置換した酸化物透明電極膜を基板上に作製する。

【0042】

一方、イオンプレーティング法では、原料であるイオンプレーティング用タブレットとして、チタンを含む酸化インジウム焼結体タブレットを用い、イオンプレーティング装置内に基板と、前記タブレットを銅ハース内に配置し、酸素ガスを含むアルゴン不活性ガス雰囲気中で、前記基板を所定の温度加熱し、前記銅ハースから電子銃を用いてタブレットを蒸発させ、基板付近でプラズマを発生させることによって、タブレット蒸気をイオン化し、酸化インジウムのインジウムの一部をチタンで置換した酸化物透明電極膜を基板上に作製する。

【0043】

なお、上記ターゲットあるいはタブレット中のチタンの含有量を変えることにより、膜中のチタンの含有量を変化させることができる。この時、作製される酸化物透明電極膜の構造や結晶性は、膜中のチタンの含有量、基板加熱温度、不活性ガス雰囲気中の酸素分圧、成膜速度等の成膜条件に依存する。

【0044】

本発明の結晶性の酸化物透明電極膜を作製するには、基板温度を加熱（例えば100℃～350℃）する必要がある。

【0045】

また、チタンおよびタンゲステンを含む酸化インジウム焼結体ターゲットを用いた、上記と同様のスパッタリング法によって、酸化インジウムを主成分として、酸化インジウムのインジウムの一部をチタンとタンゲステンで置換した結晶性の酸化物透明電極膜を得ることができる。このような方法は一例であるが、こうして、酸化インジウムを主成分としてチタンあるいは／およびタンゲステンを含有する結晶性の酸化物透明電極膜、すなわち本発明の酸化物透明電極膜を得ることができる。

【0046】

本発明者等は、上記方法に基づくスパッタリング法あるいはイオンプレーティング法により、種々の組成の酸化物透明電極膜を形成し、その組成、構造、電気特性、光学特性を調べた。

【0047】

その結果、酸化インジウムを主成分とし、該酸化インジウムのインジウムをチタンに、チタン／インジウム原子数比で0.003～0.120の割合で置換した結晶性の酸化物透明電極膜、或いは酸化インジウムを主成分とし、該酸化インジウムのインジウムをチタンあるいはタンゲステンに、チタン／インジウムの原子数比をx、タンゲステン／インジウムの原子数比をyとすると、 $0.019 - 1.90x \leq y \leq 0.034 - 0.28x$ の式を満たす割合で置換した結晶性の酸化物透明電極膜を作製すると、キャリア電子濃度が $5.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下と従来のITO膜より低く、かつ比抵抗が $1.9 \sim 5.8 \times 1$

$0^{-4} \Omega \text{cm}$  の低電気抵抗率を実現できる。

【0048】

さらに好ましくは、酸化インジウムを主成分とし、該酸化インジウムのインジウムをチタンに、チタン／インジウム原子数比で  $0.003 \sim 0.050$  の割合で置換した酸化物透明電極膜、あるいは、酸化インジウムを主成分とし、該酸化インジウムのインジウムをチタンおよびタングステンに、チタン／インジウムの原子数比を  $x$ 、タングステン／インジウムの原子数比を  $y$  とすると、 $0.019 - 1.27x \leq y \leq 0.034 - 0.68x$  の式を満たす割合で置換した結晶性の酸化物透明電極膜を作製すると、キャリア電子濃度が  $5.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  以下と従来のITO膜より低く、かつ、比抵抗が  $1.9 \sim 4.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  の低電気抵抗率を実現できる。

【0049】

これらの膜は、キャリア電子濃度が  $5.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  以下、好ましくは  $4.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  以下と低いため、赤外線透過率が高く、波長  $1000 \sim 1400 \text{nm}$  における平均光透過率が  $60\%$  以上であり、しかもキャリア電子の移動度が高いため低抵抗であり、従来の材料にはない酸化物電極膜であることがわかる。

【0050】

上記特性を有する膜は、赤外領域での透過率が極めて高く、低抵抗であるため太陽電池の透明電極として有用である。

【0051】

上記したように、 $\text{In}_2\text{O}_3$  系や  $\text{ZnO}$  系の透明導電材料は  $n$  型半導体であり、キャリア電子が存在してその移動が電気伝導に寄与する。このような酸化物透明電極膜中のキャリア電子は赤外線を反射したり吸収したりする。つまり、キャリア電子濃度が高くなると赤外線の透過を低下させることになる。赤外線の透過を低下させないためには、キャリア電子濃度は  $5.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  以下、好ましくは  $4.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  以下であることが求められる。

【0052】

従来用いられていた低抵抗のITO膜やアルミニウムやガリウムがドーピングされた酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) 膜は、キャリア電子濃度が  $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$  以上であるのに対して、本発明の上記の酸化物透明電極膜は、キャリア電子濃度が  $5.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  以下と低く赤外線の透過が良いため、 $1000 \text{nm}$  以上の赤外線が、膜に吸収されたり反射されたりすることなく、膜を通過する。

【0053】

また、本発明の酸化物電極膜は、キャリア電子濃度が従来の酸化物電極膜より低いが、キャリア電子の移動度が  $40 \text{cm}^2/\text{Vsec}$  以上であり、作製条件によっては  $60 \text{cm}^2/\text{Vsec}$  以上や  $70 \text{cm}^2/\text{Vsec}$  以上の膜も実現でき、従来の低抵抗酸化物電極膜の移動度 (例えばITO膜では約  $20 \sim 30 \text{cm}^2/\text{Vsec}$ ) と比べて極めて大きいいため、電気抵抗率は従来の低抵抗酸化物電極膜と同程度に低くなる。したがって、本発明の酸化物透明電極膜は、低いキャリア電子濃度の状態で、高い移動度を示す材料であるため、可視光のみならず赤外線の透過率も高く、かつ、前述のような低電気伝導率を実現できるのである。

【0054】

ところで、J. L. Vossen の記した文献 (RCA Review、1971年32巻、p. 289～296) における  $\text{TiO}_2$  を20モル%添加した  $\text{In}_2\text{O}_3$  膜の組成は、本発明の組成と大きく異なるし、当該膜の電気抵抗率は  $7.5 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}$  と著しく高く、本発明の膜の電気抵抗率とは明らかに異なる。

【0055】

また、特開昭59-204625号公報におけるポリエチレンテレフタレートフィルムのような耐熱性に劣る (ガラス転移点: 約  $70^\circ\text{C}$ ) 有機高分子物質上に作られた膜は、本発明のような  $100^\circ\text{C}$  以上の基板加熱を行いながらスパッタリング成膜で作製した完全に結晶質の膜とは明らかに異なる。

## 【0056】

さらに、特開平9-209134号公報における膜の比抵抗は、 $1.0 \times 10^{-3} \sim 9.4 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ と高く、その比較例に $0.6 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ の比抵抗があるが、何れも本発明の膜の比抵抗より高い。

## 【0057】

さらに、特開平9-161542号公報の酸化インジウム膜の比抵抗は $9.6 \times 10^{-4}$ 以上と高く、本発明における $5.8 \times 10^{-4}$ 以下の膜とは明らかに異なる。

## 【0058】

さらに、特開平6-349338号公報における膜は、基板としてポリエチレンテレフタレート of 耐熱性に劣る有機高分子成形物を用いているため、本発明の結晶膜とは明らかに異なる。また、そのシート抵抗と膜厚から計算した比抵抗（比抵抗＝シート抵抗×膜厚）は本発明のものより明らかに高い。

## 【0059】

さらに、特開平7-54132号公報に記載された $1.7 \sim 2.9 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ の低抵抗の酸化物電極膜は、ITOベースの材料であるためキャリア電子発生に寄与する添加元素のほとんどはスズであり、赤外線透過率は低いものと判断され、本発明の膜とは特性が明らかに異なる。

## 【0060】

さらに、特願2002-200534号公報における酸化物透明電極膜は、例えば150℃という低温で成膜すると結晶性のよい膜が作製できず比抵抗は高い。それに対して、本発明の酸化物透明電極膜は、スパッタリングにおける基板加熱温度を100℃や150℃という低温に設定しても結晶性のよい膜の作製が可能であり低い抵抗の膜が得られる。酸化物透明電極膜のスパッタリングによる製造では、基板温度が低いほど、加熱時間の短縮と基板加熱電力の軽減が実現できるため、製造コストの低減と生産性を上げることができる。よって、本発明の酸化物透明電極膜は産業上極めて有用である。

## 【0061】

以上に述べたように、可視光領域だけでなく赤外線領域でも透過率が高く、しかも $5.7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 以下の低抵抗の酸化物透明電極膜は、酸化インジウムにチタン、もしくは、チタンとタングステンを、本発明の組成範囲で含有させることによって容易に実現することが可能となったが、それだけでは難しく、適当なスパッタリング条件で成膜して作製する必要がある。特に、スパッタリング成膜中の成膜ガス中酸素量や、ガス圧、基板温度を最適にすることが必要不可欠である。

## 【0062】

たとえば、ターゲットー基板間距離が50～80mmで、スパッタリング成膜中の成膜ガス中酸素量はアルゴンガス量に対して0.25～4%であることが好ましい。また、成膜ガス圧は0.3～1.0Paであることが好ましい。成膜ガス中酸素量が0.25%以下であると、酸化インジウム相の酸素欠損量が多く、それによるキャリア電子の発生が多くなりすぎて、赤外線領域の透過率の低い膜しか得られない。また、酸素量が4%より多くなると、酸化インジウム中のチタンもしくはタングステンの不純物元素の周囲に余分な酸素が導入されて中性不純物が増大し、キャリア電子の移動度が低下してしまい、本発明のような低抵抗の膜が得られなくなってしまう。

## 【0063】

成膜ガス圧は、スパッタリング中の基板に到達するスパッタ粒子の運動エネルギーに影響を与える。成膜ガス圧0.3Paより低いと、スパッタ粒子の運動エネルギーが高すぎてスパッタ粒子による膜の再スパッタが行われ、表面の荒れた膜しかできない。また1.0Paより高いと、スパッタ粒子の運動エネルギーが低すぎて、基板に到達したスパッタ粒子が基板上でマイグレーションされず、ガサガサで密度の低い膜しか得られない。このような膜は、キャリア電子の粒界散乱が大きく、比抵抗が高い。よって好ましくは0.3～1.0Paの成膜ガス圧でスパッタリング成膜を実施する必要がある。

## 【0064】

基板温度については、上記したように100～350℃にすることが必要である。スパッタリング中に基板を100～350℃に加熱することによって、完全に結晶質の膜が作製でき、チタン、もしくは、チタンおよびタングステンが酸化インジウム内のインジウムの一部と置き換わって、固溶し、移動度の高くて比抵抗の低い膜が得られる。基板温度が100℃より低いと、一部に非晶質部分が生成し完全な結晶質の膜が作製できず、また、チタン、もしくは、チタンとタングステンが酸化インジウムに固溶しないため、本発明のような移動度の高い低抵抗の膜が得られない。また、350℃を超えた加熱でも本発明の酸化物透明電極膜は作製可能であるが、加熱（昇温）時間に時間がかかってしまい実用的でない。

#### 【実施例】

##### 【0065】

#### 酸化物透明電極膜の作製

##### （実施例1～12）

所定量の $\text{In}_2\text{O}_3$ 粉末と $\text{TiO}_2$ 粉末を様々な割合で混合し、その混合体を成形した後、加熱焼結して、チタンを含有する酸化インジウム焼結体を作製した。種々のチタン含有量の酸化インジウム焼結体ターゲットから、スパッタリング法でチタンを含む酸化インジウム薄膜を作製した。すなわち、これらの焼結体を6インチΦ×5mm tに加工し、In系合金を用いて無酸素銅製のバックングプレートに貼り合わせてスパッタリング用ターゲットとした。

##### 【0066】

直流マグネトロンスパッタリング装置の非磁性体ターゲット用カソードに上記スパッタリング用ターゲットを取り付け、該ターゲットの対向面に厚み1mmの石英ガラス基板を取り付けた。該ターゲットと基板との距離を50～80mmとし、チャンバ内の真空度が $1 \times 10^{-4}$  Pa以下に達した時点で、純度99.9999質量%のArガスをチャンバ内に導入してガス圧0.3～0.8 Paとし、酸素を0.25～4%成膜ガス中に導入させて、直流電力350Wをターゲット－基板間に投入して、直流プラズマを発生させてスパッタリングを行い、ガラス基板を200～350℃に加熱して、200～400nmの膜厚の酸化物透明電極膜を形成した。

##### 【0067】

得られた酸化物透明電極膜の組成をICP発光分析およびEPMAで定量分析した。膜の結晶性をCuK $\alpha$ 線を利用したX線回折測定で調べた。また各酸化物透明電極膜の比抵抗、キャリア電子濃度、キャリア電子移動度をホール効果測定装置（東陽テクニカ社製）を用いてファンデルパウ法（例えば、文献、物理工学実験2 半導体技術（上） 庄野克房著 東京大学出版会、p. 105に記載）によるホール効果測定で求めた。更に基板を含めた光透過率を分光光度計（日立製作所社製）で測定した。

##### 【0068】

本発明の実施例1～12で使用したガラス基板自体の可視光波長領域での平均光透過率は92%である。

##### 【0069】

酸化物透明電極膜の成膜条件、酸化物透明電極膜の組成、および比抵抗値とキャリア電子濃度、キャリア電子移動度の測定結果を表1に合わせて示した。

【表 1】

|        | 基板温度<br>(°C) | 成膜ガス中<br>O <sub>2</sub> 量 (%) | 膜のTi/In<br>原子数比 | 比抵抗<br>(Ω cm)        | キャリア<br>電子濃度<br>(cm <sup>-3</sup> ) | 電子移動度<br>(cm <sup>2</sup> /Vsec) |
|--------|--------------|-------------------------------|-----------------|----------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 実施例 1  | 200          | 1.0                           | 0.003           | $3.5 \times 10^{-4}$ | $1.9 \times 10^{20}$                | 94                               |
| 実施例 2  | 250          | 1.0                           | 0.006           | $4.0 \times 10^{-4}$ | $2.0 \times 10^{20}$                | 78                               |
| 実施例 3  | 300          | 1.0                           | 0.010           | $3.9 \times 10^{-4}$ | $2.4 \times 10^{20}$                | 67                               |
| 実施例 4  | 250          | 1.0                           | 0.015           | $2.5 \times 10^{-4}$ | $3.4 \times 10^{20}$                | 74                               |
| 実施例 5  | 200          | 1.0                           | 0.018           | $2.3 \times 10^{-4}$ | $3.2 \times 10^{20}$                | 85                               |
| 実施例 6  | 200          | 1.0                           | 0.019           | $1.9 \times 10^{-4}$ | $3.8 \times 10^{20}$                | 86                               |
| 実施例 7  | 200          | 0.5                           | 0.028           | $2.6 \times 10^{-4}$ | $4.5 \times 10^{20}$                | 53                               |
| 実施例 8  | 250          | 1.5                           | 0.044           | $2.3 \times 10^{-4}$ | $3.8 \times 10^{20}$                | 72                               |
| 実施例 9  | 200          | 5.0                           | 0.050           | $3.5 \times 10^{-4}$ | $4.1 \times 10^{20}$                | 44                               |
| 実施例 10 | 200          | 0.5                           | 0.061           | $2.8 \times 10^{-4}$ | $5.5 \times 10^{20}$                | 41                               |
| 実施例 11 | 200          | 1.0                           | 0.092           | $5.7 \times 10^{-4}$ | $2.1 \times 10^{20}$                | 52                               |
| 実施例 12 | 350          | 1.2                           | 0.119           | $3.8 \times 10^{-4}$ | $3.5 \times 10^{20}$                | 47                               |

## 【0070】

(電気特性)

表 1 から明らかなように、本発明の Ti/In 原子数比が  $0.003 \sim 0.120$  のチタンを含む酸化インジウムの酸化物透明電極膜は、キャリア電子濃度が  $5.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以下と低いが、比抵抗が  $5.7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  以下と非常に低い電気抵抗率を有していた。キャリア電子の移動度は  $41 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$  以上と高く、これによって低電気抵抗率が実現しているといえる。

## 【0071】

また、本発明の Ti/In 原子数比が  $0.003 \sim 0.050$  のチタンを含む酸化インジウムの酸化物透明電極膜（実施例 1～9）は、キャリア電子濃度が  $4.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以下と低いが、比抵抗が  $4.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  以下の低電気抵抗率を有していた。表 1 には記していないが、Ti/In 原子数比が、 $0.003$  から  $0.050$  のチタンを含む酸化インジウムの酸化物透明電極膜でも成膜ガス中酸素量を  $2 \sim 3\%$  に増加させることによって比抵抗が  $4.0 \times 10^{-4} \sim 5.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  の酸化物透明電極膜が作製できることがわかった。これらの膜は同様にキャリア電子濃度が低いため赤外域の透過率が高かった。

## 【0072】

(結晶性)

実施例 1～12 の酸化物透明電極膜は全て結晶性の良い膜であることが X 線回折測定から明らかとなった。実施例 6 の X 線回折パターンを図 1 に示す。実施例 1～5、実施例 7～12 の酸化物透明電極膜も図 1 と同様に酸化インジウムの結晶構造に対応した強い回折ピークがみられ、結晶性の良い酸化インジウムのピックスバイト型構造の膜であることがわり、また酸化インジウム相以外の結晶相に起因するピークは観察されなかったことから、チタンは、酸化インジウム相のインジウムに置き換わって、固溶していることがわかった。

## 【0073】



## (光透過性)

また実施例 6 の酸化物透明電極膜の光透過特性を図 2 に示す。図 2 から明らかなように、可視光領域だけでなく赤外線領域における光透過率は非常に高かった。この酸化物透明電極膜の 1 0 0 0 ~ 1 4 0 0 nm の膜自体の平均光透過率は 8 8 % であった。この傾向は、実施例 1 ~ 5 および実施例 7 ~ 1 2 の酸化物透明電極膜についても同じであり、可視光領域のみならず赤外線領域での光透過率は極めて高かった。1 0 0 0 ~ 1 4 0 0 nm の膜自体の平均光透過率は、何れも 7 2 % 以上であった。

## 【0 0 7 4】

また、本発明の実施例 1 ~ 1 2 の酸化物透明電極膜を透明基材であるガラス基板上に形成すると、膜厚と基材の種類を最適化することによって、表面抵抗値が  $30 \Omega/\square$  以下で、波長 1 0 0 0 ~ 1 4 0 0 nm における平均光透過率が 6 0 % 以上の透明導電性基材を実現することができた。

## 【0 0 7 5】

よって、このような酸化物透明電極膜を、例えば図 6 に示すような太陽電池の受光部側の表面透明電極膜 (2) および／あるいは p n 接合部の裏側の透明電極膜 (6) に用いると、赤外線領域の太陽エネルギーを有効に電気エネルギーに変換することができる。

## 【0 0 7 6】

## (実施例 1 3 ~ 3 7)

$\text{In}_2\text{O}_3$  粉末と  $\text{TiO}_2$  粉末および  $\text{WO}_3$  粉末を原料として、実施例 1 ~ 1 2 と同じ条件で、Ti と W を共に含む酸化インジウム焼結体を得た。この焼結体を 6 インチ  $\Phi \times 5 \text{ mm}$  t に加工し、In 系合金を用いて無酸素銅製のバックングプレートに貼り合わせてスパッタリング用ターゲットとした。実施例 1 ~ 1 2 と同様の方法で、酸化物透明電極膜をガラス基板上に作製し、同様の手順で特性を評価した。その結果を表 2 に示す。

【表 2】

|       | 基板<br>温度<br>(°C) | 成膜ガス<br>中O <sub>2</sub> 量<br>(%) | 膜の<br>Ti/In<br>原子数<br>比 | 膜の<br>W/In<br>原子数<br>比 | 比抵抗<br>(Ω cm)        | キャリア<br>電子濃度<br>(cm <sup>-3</sup> ) | 電子移動度<br>(cm <sup>2</sup> /Vsec) |
|-------|------------------|----------------------------------|-------------------------|------------------------|----------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 実施例13 | 300              | 1.5                              | 0.002                   | 0.019                  | $3.2 \times 10^{-4}$ | $2.9 \times 10^{20}$                | 67                               |
| 実施例14 | 250              | 1.5                              | 0.002                   | 0.029                  | $3.7 \times 10^{-4}$ | $3.4 \times 10^{20}$                | 50                               |
| 実施例15 | 350              | 2.0                              | 0.004                   | 0.023                  | $3.9 \times 10^{-4}$ | $2.2 \times 10^{20}$                | 73                               |
| 実施例16 | 200              | 1.0                              | 0.012                   | 0.005                  | $1.9 \times 10^{-4}$ | $5.5 \times 10^{20}$                | 60                               |
| 実施例17 | 250              | 3.0                              | 0.012                   | 0.015                  | $2.2 \times 10^{-4}$ | $4.1 \times 10^{20}$                | 69                               |
| 実施例18 | 200              | 0.5                              | 0.016                   | 0.022                  | $2.1 \times 10^{-4}$ | $4.8 \times 10^{20}$                | 62                               |
| 実施例19 | 200              | 0.3                              | 0.024                   | 0.002                  | $3.0 \times 10^{-4}$ | $4.2 \times 10^{20}$                | 50                               |
| 実施例20 | 250              | 1.5                              | 0.024                   | 0.016                  | $2.8 \times 10^{-4}$ | $3.9 \times 10^{20}$                | 57                               |
| 実施例21 | 200              | 1.5                              | 0.040                   | 0.006                  | $3.8 \times 10^{-4}$ | $3.0 \times 10^{20}$                | 55                               |
| 実施例22 | 250              | 1.0                              | 0.002                   | 0.033                  | $4.1 \times 10^{-4}$ | $3.5 \times 10^{20}$                | 44                               |
| 実施例23 | 250              | 3.0                              | 0.004                   | 0.013                  | $4.3 \times 10^{-4}$ | $2.7 \times 10^{20}$                | 54                               |
| 実施例24 | 200              | 2.5                              | 0.008                   | 0.005                  | $4.2 \times 10^{-4}$ | $2.6 \times 10^{20}$                | 57                               |
| 実施例25 | 200              | 1.5                              | 0.012                   | 0.001                  | $4.8 \times 10^{-4}$ | $3.1 \times 10^{20}$                | 42                               |
| 実施例26 | 250              | 1.5                              | 0.012                   | 0.030                  | $5.1 \times 10^{-4}$ | $2.2 \times 10^{20}$                | 56                               |
| 実施例27 | 250              | 1.0                              | 0.024                   | 0.027                  | $4.4 \times 10^{-4}$ | $3.4 \times 10^{20}$                | 42                               |
| 実施例28 | 200              | 1.5                              | 0.032                   | 0.013                  | $4.3 \times 10^{-4}$ | $3.2 \times 10^{20}$                | 45                               |
| 実施例29 | 250              | 1.5                              | 0.040                   | 0.009                  | $4.5 \times 10^{-4}$ | $3.0 \times 10^{20}$                | 46                               |
| 実施例30 | 200              | 1.5                              | 0.040                   | 0.021                  | $4.5 \times 10^{-4}$ | $3.1 \times 10^{20}$                | 45                               |
| 実施例31 | 200              | 4.0                              | 0.048                   | 0.002                  | $4.5 \times 10^{-4}$ | $2.7 \times 10^{20}$                | 51                               |
| 実施例32 | 200              | 2.0                              | 0.060                   | 0.002                  | $4.3 \times 10^{-4}$ | $3.1 \times 10^{20}$                | 47                               |
| 実施例33 | 250              | 3.0                              | 0.060                   | 0.017                  | $5.1 \times 10^{-4}$ | $2.2 \times 10^{20}$                | 56                               |
| 実施例34 | 250              | 1.5                              | 0.072                   | 0.004                  | $4.8 \times 10^{-4}$ | $3.1 \times 10^{20}$                | 42                               |
| 実施例35 | 250              | 1.5                              | 0.092                   | 0.008                  | $5.2 \times 10^{-4}$ | $2.8 \times 10^{20}$                | 43                               |
| 実施例36 | 250              | 1.5                              | 0.101                   | 0.002                  | $5.7 \times 10^{-4}$ | $2.7 \times 10^{20}$                | 41                               |
| 実施例37 | 250              | 1.0                              | 0.116                   | 0.001                  | $5.6 \times 10^{-4}$ | $2.6 \times 10^{20}$                | 43                               |

【0077】

(電気特性)

表2から明らかなように本発明のTi/In原子数比が0.010~0.120の割合でチタンを含み、かつ、タンゲステン/インジウム原子数比が0.019~0.034の割合でタンゲステンを含む酸化インジウムの酸化物透明電極膜(実施例18、26、27

、30)は、キャリア電子濃度が $4.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下と低く、かつ比抵抗が $5.1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下の低電気抵抗率を有していた。キャリア濃度が低いにも関わらずこのような低電気抵抗率を示すのは、表2に示すようにキャリア電子の移動度が非常に高いからである。

#### 【0078】

(結晶性)

実施例13～37の酸化物透明電極膜は、X線回折測定から実施例6の図1と同様の回折パターンを示し、結晶性の良い酸化インジウムのピクスパイト型構造の膜であることがわかる。また、酸化インジウム相以外の結晶相に起因するピークは観察されなかったことから、チタンおよびタンゲステンは、酸化インジウム相のインジウムに置き換わって、固溶していることがわかる。

#### 【0079】

(光透過性)

また、実施例17の酸化物透明電極膜の光透過特性を図3に示す。可視光領域のみならず赤外領域でも透過率が極めて高いことがわかる。このような傾向は実施例13～16および実施例18～37においても見られ、可視光領域のみならず赤外領域でも透過率が極めて高い。

#### 【0080】

実施例13～37の酸化物透明電極膜について、基板の透過率を差し引いた膜自体の1000～1400nmにおける平均光透過率を求めたところ、66～89%であった。よって、このような膜を例えば図6に示すような太陽電池の受光部側の表面透明電極および／あるいはpn接合の裏側の透明電極に用いると、赤外線領域の太陽エネルギーを有効に電気エネルギーに変換することができる。

#### 【0081】

(比較例1～3)

従来よく用いられているスズを含む酸化インジウム(ITO)焼結体ターゲット(10質量%SnO<sub>2</sub>含有)を用いて、実施例1～7と同様の方法でITO酸化物透明電極膜を製造した。また、実施例と同様の方法で特性の評価を実施した。その結果を表3に示す。

【表3】

|      | 基板温度<br>(°C) | 成膜ガス<br>中O <sub>2</sub> 量(%) | 膜のSn/In<br>原子数比 | 比抵抗<br>(Ωcm)         | キャリア<br>電子濃度<br>(cm <sup>-3</sup> ) | 電子移動度<br>(cm <sup>2</sup> /Vsec) |
|------|--------------|------------------------------|-----------------|----------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 比較例1 | 300          | 1.0                          | 0.075           | $1.3 \times 10^{-4}$ | $2.9 \times 10^{21}$                | 17                               |
| 比較例2 | 250          | 2.0                          | 0.075           | $1.8 \times 10^{-4}$ | $1.1 \times 10^{21}$                | 32                               |
| 比較例3 | 150          | 1.0                          | 0.075           | $2.4 \times 10^{-4}$ | $1.2 \times 10^{21}$                | 22                               |

#### 【0082】

(結晶性)

比較例1～3の酸化物透明電極膜は全て結晶性の良い膜であることがX線回折測定から明らかである。

#### 【0083】

(電気特性)

表3から明らかなように、従来のITO膜では比抵抗は $2.4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下で低いが、キャリア電子濃度が $1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上と高い。

#### 【0084】

(光透過性)

また、比較例1～3の膜の光透過特性を図4に示す。図4から明らかなように、キャリ

ア電子濃度が高いために1000nm以上の波長の赤外領域で透過率の激しい減少がみられる。従って、このような膜を太陽電池の透明電極に用いると、赤外領域の太陽光エネルギーを有効に利用することができない。

#### 【0085】

比較例1～3のITO膜を用いた透明基材は、膜厚と基材の種類を検討したが、表面抵抗値が $30\Omega/\square$ 以下で、波長1000～1400nmにおける平均光透過率が60%以上の透明導電性基材を実現することができなかった。

#### 【0086】

(比較例4)

同様に、従来よく用いられているガリウムを3%含む酸化亜鉛焼結体ターゲットを用いて、成膜ガスをArガスのみにして、基板温度を150℃にした以外は実施例1～8と同じ方法で、ガリウム含有酸化亜鉛透明電極膜を製造した。

#### 【0087】

(電気特性)

実施例と同様の評価を実施したところ、比抵抗は $2.2 \times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ で、キャリア電子濃度は $1.2 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ でキャリア移動度は $23\text{cm}^2/\text{Vs}$ である。

#### 【0088】

(光透過性)

また、膜の透過特性を図5に示すが、図から明らかなように1000nm以上の波長の赤外線領域の光透過率は著しく低いことがわかる。

#### 【0089】

よって、このような膜を太陽電池の光入射側の透明電極に用いると、赤外領域の太陽光エネルギーを有効に利用することができない。

#### 【0090】

(実施例38～46、比較例5～7)

実施例1～12と同様の手順で作製したチタンを含む酸化インジウム、および、チタンとタングステンを含む酸化インジウムの焼結体ターゲットを用い、基板温度を150℃と低温に設定したスパッタリングによる酸化物透明電極膜の作製を実施した(実施例38～46)。基板温度以外は実施例1～12と同様のスパッタリング条件でガラス基板上に成膜し、同様の手順で作製した酸化物透明電極膜の評価を実施した結果を表4に示す。

#### 【0091】

また、比較例5～7として、実施例1～12と同様の手順で作製したタングステンを含みチタンを含まない酸化インジウムの焼結体ターゲットを用い、実施例38～46と全く同じスパッタリング条件による成膜を実施し、特願2002-200534号記載のタングステンを含む酸化インジウム膜を作製した。基板温度以外は実施例1～12と同様のスパッタリング条件でガラス基板上に成膜し、同様の手順で評価を実施した結果を表4に示す。

【表 4】

|       | 基板<br>温度<br>(℃) | 成膜ガス<br>中O <sub>2</sub> 量(%) | 膜の<br>Ti/In<br>原子数<br>比 | 膜の<br>W/In<br>原子数<br>比 | 比抵抗<br>(Ω cm)        | キャリア<br>電子濃度<br>(cm <sup>-3</sup> ) | 電子移動度<br>(cm <sup>2</sup> /Vsec) |
|-------|-----------------|------------------------------|-------------------------|------------------------|----------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 実施例38 | 150             | 1.0                          | 0.019                   | -                      | $3.5 \times 10^{-4}$ | $2.7 \times 10^{20}$                | 66                               |
| 実施例39 | 150             | 1.0                          | 0.035                   | -                      | $3.3 \times 10^{-4}$ | $2.9 \times 10^{20}$                | 65                               |
| 実施例40 | 150             | 1.0                          | 0.050                   | -                      | $3.6 \times 10^{-4}$ | $3.2 \times 10^{20}$                | 54                               |
| 実施例41 | 150             | 1.0                          | 0.004                   | 0.019                  | $3.7 \times 10^{-4}$ | $2.8 \times 10^{20}$                | 60                               |
| 実施例42 | 150             | 1.0                          | 0.006                   | 0.024                  | $3.5 \times 10^{-4}$ | $3.0 \times 10^{20}$                | 60                               |
| 実施例43 | 150             | 1.0                          | 0.002                   | 0.030                  | $4.5 \times 10^{-4}$ | $3.1 \times 10^{20}$                | 45                               |
| 実施例44 | 150             | 1.0                          | 0.020                   | 0.019                  | $4.0 \times 10^{-4}$ | $2.8 \times 10^{20}$                | 56                               |
| 実施例45 | 150             | 1.0                          | 0.012                   | 0.024                  | $3.8 \times 10^{-4}$ | $2.9 \times 10^{20}$                | 57                               |
| 実施例46 | 150             | 1.0                          | 0.010                   | 0.030                  | $4.1 \times 10^{-4}$ | $2.8 \times 10^{20}$                | 54                               |
| 比較例 5 | 150             | 1.0                          | -                       | 0.019                  | $5.7 \times 10^{-4}$ | $3.6 \times 10^{20}$                | 30                               |
| 比較例 6 | 150             | 1.0                          | -                       | 0.024                  | $5.3 \times 10^{-4}$ | $3.7 \times 10^{20}$                | 32                               |
| 比較例 7 | 150             | 1.0                          | -                       | 0.030                  | $5.9 \times 10^{-4}$ | $3.8 \times 10^{20}$                | 28                               |

## 【0092】

(電気特性)

表4から明らかなように、本発明の実施例38～40のチタンを含む酸化インジウムの酸化物透明電極膜、実施例41～46のチタンおよびタングステンを含む酸化インジウムの酸化物透明電極膜は、基板温度を150℃の低温加熱でスパッタリング成膜したにも関わらず、比抵抗が $4.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下の低電気抵抗率を有している。これは、表4に示すように電子移動度が高いからである。

## 【0093】

(結晶性)

実施例38～46の酸化物透明電極膜は、X線回折測定から実施例6の図1と同様の回折パターンを示し、結晶性の良い酸化インジウムのピクスパイト型構造の膜であることがわかる。また、酸化インジウム相以外の結晶相に起因するピークは観察されないことから、チタンおよびタングステンは酸化インジウム相に置換して固溶していることがわかる。

## 【0094】

(光透過性)

また、膜自体の光透過率は、可視光のみならず赤外線領域でも高く、1000～1400 nmの平均光透過率は67%以上である。

## 【0095】

よって、本発明の酸化物透明電極膜は、基板を150℃の低温に加熱したスパッタリングでも作製することができ、この膜を、太陽電池の受光部側の電極に用いても赤外線領域の太陽エネルギーを有効に電気エネルギーに変換することができる。

## 【0096】

また、表4の比較例5～7には、実施例38～40と同様のスパッタリング条件、すなわち基板温度を150℃の低温に加熱したスパッタリングで作製した、チタンを含まない

でタングステンを含む酸化インジウム薄膜の電気特性を示す。

【0097】

比較例5～7の膜は、キャリア電子の濃度が低く、赤外線領域でも透過率の高いが、比抵抗が $5.3 \sim 5.9 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ と、実施例38～46の膜と比べて高い。この原因は、キャリア電子の移動度が、 $28 \sim 32 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と、実施例38～46の膜と比べて低いことによる。膜の結晶性をX線回折測定と走査型電子顕微鏡による膜組織観察から評価したところ、実施例38～46の膜は比較例5～7の膜と較べて、グレインサイズが大きく、X線回折ピークの半値幅が小さいことから、タングステンのみドーブされた比較例5～7の膜より結晶性が優れていることがわかった。このように実施例38～46の膜は結晶性が優れているので、移動度が高いと考えられる。よって、従来のタングステンを含む酸化インジウム薄膜に比べて、本発明のチタンを含む酸化インジウム薄膜あるいはタングステンおよびチタンを含む酸化インジウム薄膜は、 $150^\circ\text{C}$ の低温基板加熱成膜でも、低抵抗で可視光および赤外線の透過率の高い膜が得られる。酸化物透明電極膜のスパッタリングによる製造では、基板温度が低いほど、加熱時間の短縮、基板加熱電力の軽減が実現でき、製造コストの低減と生産性を上げることができる。よって産業上極めて有用な材料といえる。

【0098】

基板温度を $100^\circ\text{C}$ に設定した以外は膜の作製条件を実施例38～46、比較例5～7と同様に膜を作製し、電気特性と結晶性の比較を行ったところ、全く同様の傾向を示した。基板温度が $100^\circ\text{C}$ のような低温でも本発明の膜は、低抵抗で移動度が高く、可視域から赤外域での光透過率が良好な膜が得られることがわかった。

【0099】

実施例1～46の本発明の酸化物透明電極膜は、例えば図6に示すように太陽電池の受光部側の電極および／またはpn接合の裏側の透明電極として用いると、可視光だけでなく赤外線も通すため、幅広い波長領域の太陽光エネルギーを有効に電気エネルギーに変換することが可能となる。

【0100】

(比較例8)

実施例1と同様の製造条件で、原料の配合比のみ変えて作製したターゲットから、実施例1と同じ条件で、チタン／インジウムの原子数比が0.130の割合の酸化物透明電極膜を得た。その結果、 $6.5 \times 10^{-4} \sim 7.5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ の比抵抗を示し、 $5.7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 以下の比抵抗の膜は実現しなかった。

【0101】

(比較例9)

実施例1と同様の製造条件で、原料の配合比のみ変えて作製したターゲットから、実施例1と同じ条件で、チタン／インジウムの原子数比が0.002の割合の酸化物透明電極膜を得た。その結果、 $6.0 \times 10^{-4} \sim 1.2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ の比抵抗を示し、 $5.7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 以下の比抵抗の膜は実現しなかった。

【0102】

(比較例10～13)

比較例10～13として、実施例1～12と同様の手順で作製したチタンを含む酸化インジウムの焼結体ターゲットを用い、実施例38～46とスパッタリング条件を変えて成膜を実施した。比較例10では、チタンを含む酸化インジウム焼結体ターゲットを用い、基板温度を室温にして、成膜ガス中の酸素量を1%にして成膜を実施した。また比較例11では、チタンを含む酸化インジウム焼結体ターゲットを用い、基板温度を $80^\circ\text{C}$ にて、成膜ガス中の酸素量を1%にして成膜を行った。さらに比較例12では、チタンを含む酸化インジウム焼結体ターゲットを用い、基板温度を $200^\circ\text{C}$ にして、成膜ガス中の酸素量を0%にして成膜を実施した。また比較例13では、チタンを含む酸化インジウム焼結体ターゲットを用い、基板温度を $200^\circ\text{C}$ にて、成膜ガス中の酸素量を0.1%にして成膜を行った。ガラス基板上に成膜した膜を、同様の手順で評価を実施した結果を表5に示す

【表 5】

|       | 基板温度<br>(°C) | 成膜ガス<br>中O <sub>2</sub> 量(%) | 膜の<br>Ti/In<br>原子数比 | 比抵抗<br>(Ω cm)        | キャリア<br>電子濃度<br>(cm <sup>-3</sup> ) | 電子移動度<br>(cm <sup>2</sup> /Vsec) |
|-------|--------------|------------------------------|---------------------|----------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 比較例10 | 室温           | 1.0                          | 0.015               | $1.5 \times 10^{-3}$ | $2.6 \times 10^{20}$                | 16                               |
| 比較例11 | 60           | 1.0                          | 0.015               | $8.0 \times 10^{-4}$ | $5.8 \times 10^{20}$                | 13                               |
| 比較例12 | 200          | 0                            | 0.050               | $8.2 \times 10^{-4}$ | $7.2 \times 10^{20}$                | 11                               |
| 比較例13 | 200          | 0.1                          | 0.050               | $6.2 \times 10^{-4}$ | $1.1 \times 10^{21}$                | 9                                |

## 【0103】

比較例10と比較例11は、酸化インジウムにチタンが含有した組成の膜であるが、成膜時の基板温度が本発明で規定した温度（100℃以上）よりも低い温度にて作製したときの膜である。表5に示すように、これらの膜の比抵抗は本発明の膜と較べて著しく高く、太陽電池の透明電極としては利用することができない。また表5から、この比抵抗が高い原因として、キャリア電子の濃度と移動度が本発明の膜と較べて共に小さいことがあげられる。これらの膜のX線回折および透過型電子顕微鏡による組織観察と電子線回折測定を行ったところ、比較例10および比較例11の膜は非晶質相を含んでおり、結晶性の低いことに起因してキャリア電子の移動度が小さかったものと考えられる。基板をポリエチレンテレフタレートフィルムに替えて同様の実験を行ったが、同様の結果であった。

## 【0104】

比較例12と比較例13は、酸化インジウムにチタンが含有した組成の膜であるが、スパッタリング成膜時のスパッタガス中の酸素量が本発明で規定した割合（0.25%以上）よりも少ない条件下で作製した膜である。表5に示すように、これらの膜の比抵抗は本発明の膜と較べて高かった。これらの膜はキャリア電子濃度は大きい、移動度が極めて小さい。キャリア電子濃度が大きいため、赤外線透過率はITO膜並に低かった。よって、太陽電池の透明電極として利用することはできない。これらの膜は、スパッタガス中の酸素量が少なかったため膜中の酸素欠損量が多く、キャリア電子が多く発生したのであると思われる。

## 【0105】

このことから、本発明の酸化物透明電極膜は、酸化インジウムにチタンが含まれるだけでなく、膜作製時の基板温度とスパッタガス中の酸素量が重要であるといえる。

## 【0106】

### 太陽電池の作製 (実施例47)

以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。図7は本発明の一実施例を示す略示断面図である。ガラス基板（12）上に直流マグネトロンスパッタ法で、実施例5の酸化物透明電極膜（11）を、実施例5と同じ成膜条件で500nm程度の厚さに形成した。その上に直流マグネトロンスパッタ法で、ZnOターゲットを使用し、スパッタガスとしてArを用い、窓層（10）としてZnO薄膜を膜厚150nm程度の厚さに形成した。その上にヘテロpn接合を形成するため、半導体中間層（9）としてCdS薄膜を溶液析出法で、CdI<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、チオ尿素の混合溶液を用いて、50nm程度の厚さに形成した。その上にp型半導体の光吸収層（8）としてCuInSe<sub>2</sub>薄膜を真空蒸着法で2～3μmの厚さに形成した。その上に裏側金属電極（7）としてAu膜を真空蒸着法で1μm程度の厚さに形成した。これらの太陽電池のAM1.5（100mW/cm<sup>2</sup>）の照射光を酸化物透明電極膜側から照射して特性を調べたところ、変換効率は12%であった。

## 【0107】

## (実施例 48)

酸化物透明電極膜に実施例 15 の膜を用いた以外は、実施例 47 と同様の手順、同様の方法で図 7 の構造の太陽電池を作製した。実施例 47 と同様の条件、同様の方法で太陽電池の  $AM1.5$  ( $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ ) の照射光に対する特性を調べたところ、変換効率は 13% であった。

## 【0108】

## (実施例 49)

実施例 47、実施例 48 では、実施例 5 および実施例 15 の膜を用いて太陽電池の特性を調べた例を示したが、実施例 1~4、6~14、16~46 の他の膜を用いて作製した図 7 の構造の太陽電池も同様に変換効率は高く、11% 以上であった。

## 【0109】

## (比較例 14)

酸化物透明電極膜に比較例 2 の ITO 膜を用いた以外は実施例 47 と同様の条件、手順で、図 7 の構造の太陽電池を作製し、同様の条件で太陽電池の特性を調べたところ、変換効率は 5% であり本発明の実施例 47~49 の太陽電池と較べて極めて低かった。また、成膜時のスパッタガス中の酸素量を 0~10% まで変化させて作製した比較例 2 と同じ組成の ITO 膜を酸化物透明電極膜に用いて、同様に特性を調べたところ、変換効率は 6% 以下であった。

## 【0110】

## (比較例 15)

酸化物透明電極膜に比較例 4 のガリウムドープ酸化亜鉛膜を用いた以外は実施例 47 と同様の条件、手順で、図 7 の構造の太陽電池を作製し、同様の条件で特性を調べたところ、変換効率は 7% であり、本発明の実施例 47~49 の太陽電池と較べて低かった。また、成膜時のスパッタガス中の酸素量を 0~10% まで変化させて作製した比較例 4 と同じ組成のガリウムドープ酸化亜鉛膜を酸化物透明電極膜に用いて、同様に特性を調べたところ、変換効率は 7% 以下であり、本発明の実施例 47~49 よりも高い変換効率のものは得られなかった。

## 【0111】

## (実施例 50)

本発明の一実施例である図 8 に示すような構造の太陽電池を以下の手順で作製した。ガラス基板 (12) 上に下部電極 (13) である Mo 電極を直流マグネトロンスパッタ法で  $1\sim2\text{ }\mu\text{m}$  の厚さに作製した。その後、所定領域に p 型半導体の光吸収層 (8) として  $\text{CuInSe}_2$  薄膜を真空蒸着法で  $2\sim3\text{ }\mu\text{m}$  の厚さに形成した。その上にヘテロ pn 接合を形成するため、半導体の中間層 (9) である CdS 薄膜を溶液析出法で、 $\text{CdI}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、およびチオ尿素の混合溶液を用いて、 $50\text{ nm}$  程度の厚さに形成した。その上に直流マグネトロンスパッタ法で、ZnO ターゲットを使用し、スパッタガスとして Ar を用い、窓層 (10) として導電率が CdS 薄膜と同程度の ZnO 薄膜を膜厚が  $150\text{ nm}$  程度の厚さに形成した。さらにその上に同じく直流マグネトロンスパッタ法で、実施例 39 のチタンを含む酸化インジウムの酸化物透明電極膜 (11) を実施例 39 と同様の条件で  $500\text{ nm}$  程度厚さに形成した。この太陽電池の  $AM1.5$  ( $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ ) の照射光をガラス基板側から照射して特性を調べたところ、変換効率は 13% であった。

## 【0112】

## (実施例 51)

酸化物透明電極膜に実施例 42 のチタンとタングステンを含む酸化インジウムの酸化物透明電極膜を用いた以外は実施例 50 と同様の条件、手順で図 8 の構造の太陽電池を作製し、同様の条件で特性を調べたところ、変換効率は 12% であった。

## 【0113】

## (実施例 52)

実施例 50、実施例 51 では、実施例 39 および実施例 42 の膜を用いて図 8 の構造の



太陽電池の特性を調べた例を示したが、実施例 38、40、41、43～46 の他の膜を用いて作製した太陽電池も同様に変換効率は高く、11%以上であった。

【0114】

(比較例 14)

酸化物透明電極膜に比較例 3 の ITO 膜を用いた以外は実施例 50 と同様の条件、手順で、図 8 の構造の太陽電池を作製し、同様の条件で太陽電池の特性を調べたところ、変換効率は 6% であり本発明の実施例 50～52 の太陽電池と較べて極めて低かった。また、成膜時のスパッタガス中の酸素量を 0～10% まで変化させた以外は同じ条件で作製した比較例 3 と同じ組成の ITO 膜を酸化物透明電極膜に用いて、同様に特性を調べたところ、変換効率は 6% 以下であった。

【0115】

(比較例 15)

酸化物透明電極膜に比較例 4 のガリウムドーブ酸化亜鉛膜を用いた以外は実施例 50 と同様の条件、手順で、図 8 の構造の太陽電池を作製し、同様の条件で特性を調べたところ、変換効率は 8% であり、本発明の実施例 47～49 の太陽電池と較べて低かった。また、成膜時のスパッタガス中の酸素量を 0～10% まで変化させて作製した比較例 4 と同じ組成のガリウムドーブ酸化亜鉛膜を酸化物透明電極膜に用いて、同様に特性を調べた。その結果、いずれも変換効率は 7% 以下であり、本発明の実施例 50～52 よりも変換効率が低かった。

【0116】

実施例 47～49 は、光吸収層に  $\text{CuInSe}_2$  薄膜を用いた太陽電池の例を示したが、光吸収層に  $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuGaSe}_2$ 、 $\text{Cu(In, Ga)Se}_2$ 、 $\text{Cu(In, Ga)(S, Se)}_2$ 、 $\text{CdTe}$  の薄膜を用いても同じ結果であり、本発明の酸化物透明電極膜を用いた方が、従来の酸化物透明電極膜を用いた場合よりも、明らかに高い変換効率の太陽電池を製造できることがわかった。

【0117】

以上のように、本実施例で得られた太陽電池の特性は、従来の構成で得られる太陽電池の特性よりはるかに優れていることが確認できた。このことは、本発明の酸化物透明電極膜が、可視光だけでなく赤外線透過率も高いため、太陽光エネルギーを高効率に電気エネルギーに変換できたからであると考えられる。

【0118】

光検出素子の作製

(実施例 55、比較例 16)

光検知材料層として、Eu と Sm をドーブした CaS 材料を用いた光検出素子の作製例を以下に記す。図 9 は、実施例 55 の光検出素子の構成を示す模式断面図である。ガラス基板上に実施例 5 のチタンをドーブした酸化インジウム薄膜を、光入射側の透明電極として、スパッタリング法で 200 nm ほど形成する。その上に  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  と  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  を 200 ppm 添加した CaS の焼結体ペレットを用いて、電子ビーム蒸着法により基板温度 500℃ にて、1 μm ほどの Eu と Sm をドーブした CaS の光検知材料層を形成した。最後に、光検知材料層の上に裏面電極としてアルミニウム膜をスパッタリング法で形成した。

【0119】

また、比較例 16 では、光入射側の電極に比較例 1～3 の膜厚 200 nm の ITO 膜を用いた以外は、実施例 55 と同様の条件、方法、寸法で光検出素子を作製した。

【0120】

一定の波長・強度の赤外線を入射したときの透明電極と裏面電極間の電気容量の変化を測定して比較したところ、比較例 16 の光検出素子よりも実施例 55 の光検出素子のほうが著しく大きく、本発明の光検出素子の赤外線感度が良好であることがわかった。

【0121】

以上のように、本実施例で得られた光検出素子の特性は、従来の ITO 膜を用いた光検出素子の特性よりはるかに優れていることが確認できた。このことは、本発明の酸化物透

明電極膜が、可視光だけでなく赤外線透過率も高いため、太陽光エネルギーを高効率に電気エネルギーに変換できたからであると考えられる。

【0122】

実施例55では、実施例5の酸化物透明電極膜を用いたが、実施例1～4、6～37の酸化物透明電極膜を用いても同じ結果が得られた。

【0123】

本発明の酸化物透明電極膜は、赤外線だけでなく可視光領域での透明度が高いため、可視光検知素子と組み合わせることで、可視光の光検出素子も実現できる。また、アバランシェフォトダイオードやフォトダイオードを用いた光検知材料層を用いた光検出素子の場合でも、赤外線入射側の電極に本発明の酸化物透明電極膜を用いると、同様に赤外線感度を改善できる。

【図面の簡単な説明】

【0124】

【図1】実施例6の酸化物透明電極膜のX線回折パターンを示すグラフである。

【図2】実施例6の酸化物透明電極膜をガラス基板上に形成したときの透過率の波長依存性を示すグラフである。

【図3】実施例17の酸化物透明電極膜をガラス基板上に形成したときの透過率の波長依存性を示すグラフである。

【図4】比較例1～3の酸化物透明電極膜をガラス基板上に形成したときの透過率の波長依存性を示すグラフである。

【図5】比較例4の酸化物透明電極膜をガラス基板上に形成したときの透過率の波長依存性を示すグラフである。

【図6】本発明の酸化物透明電極膜が適用される一例となる太陽電池の概略構成を示す説明図である。

【図7】本発明の酸化物透明電極膜を適用した実施例47、48、49の太陽電池の概略構成を示す説明図である。

【図8】本発明の酸化物透明電極膜を適用した実施例50、51、52の太陽電池の概略構成を示す説明図である。

【図9】本発明の酸化物透明電極膜を適用した実施例55の光検出素子の概略構成を示す説明図である。

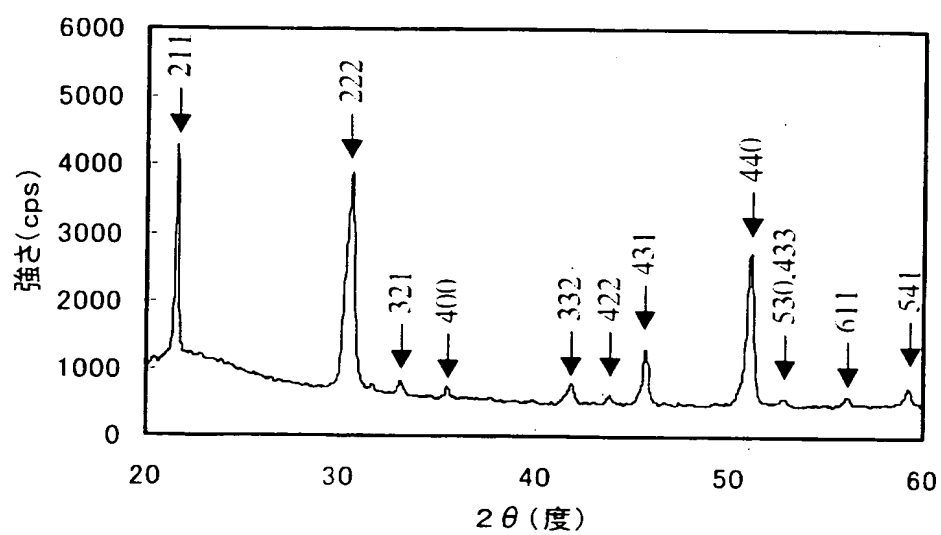
【符号の説明】

【0125】

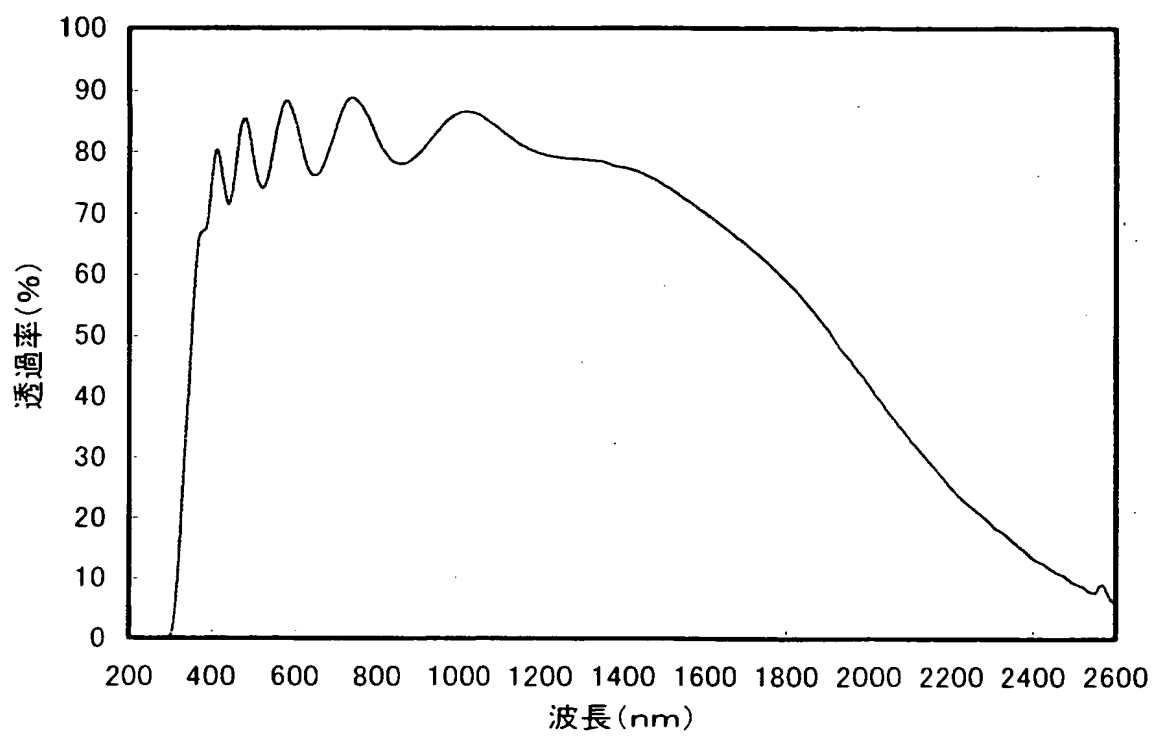
- 1 ガラス基板
- 2 表側（受光部側）透明電極膜
- 3 p型アモルファスシリコン膜
- 4 不純物を含まないアモルファスシリコン膜
- 5 n型アモルファスシリコン膜
- 6 裏側透明電極膜
- 7 裏側金属電極
- 8 光吸収層
- 9 半導体の中間層
- 10 窓層
- 11 酸化物透明電極膜
- 12 ガラス基板
- 13 下部電極
- 14 ガラス電極
- 15 光入射側の透明電極
- 16 光検知材料層
- 17 裏面電極

【書類名】 図面

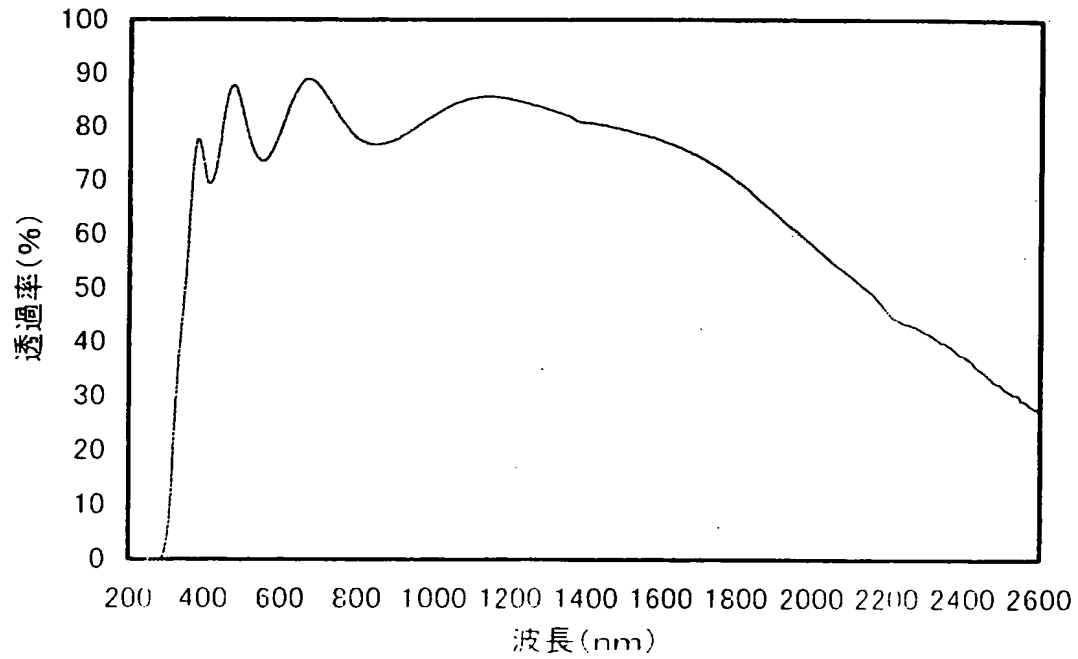
【図 1】



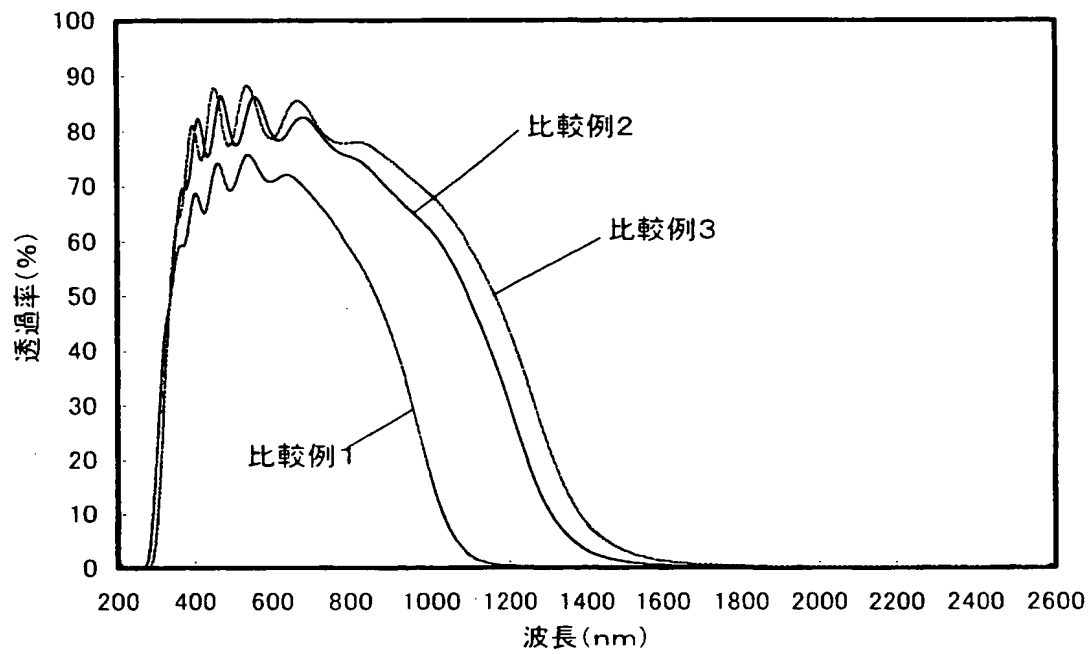
【図 2】



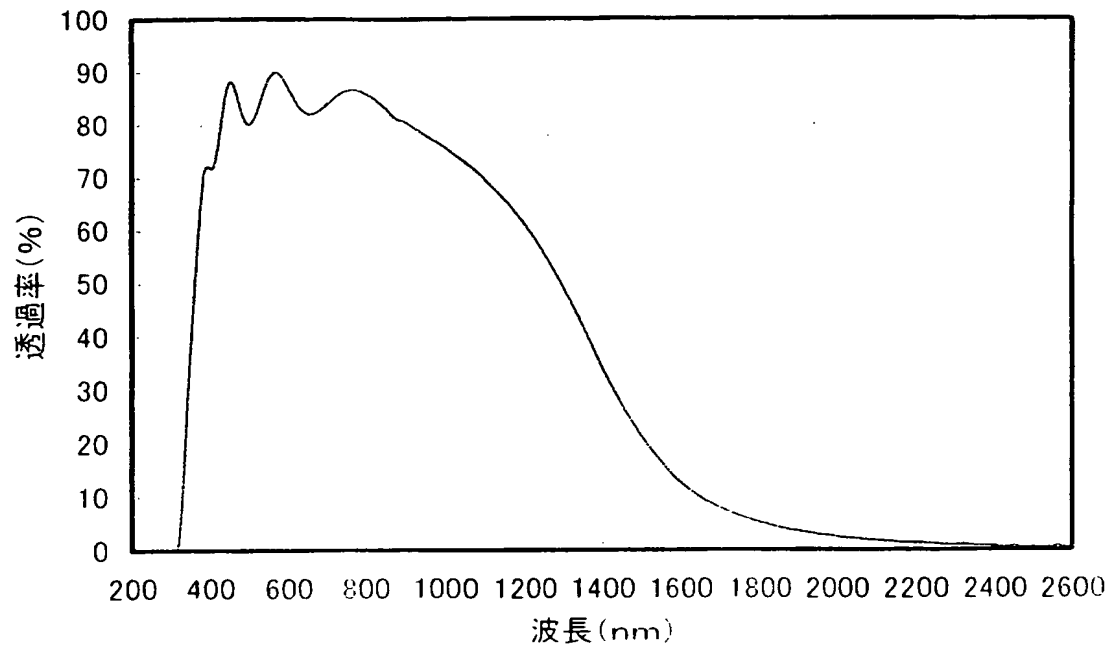
【図 3】



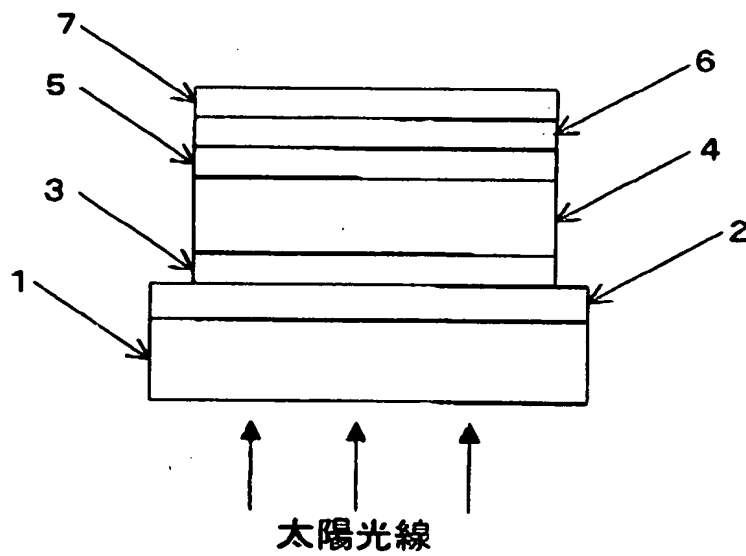
【図 4】



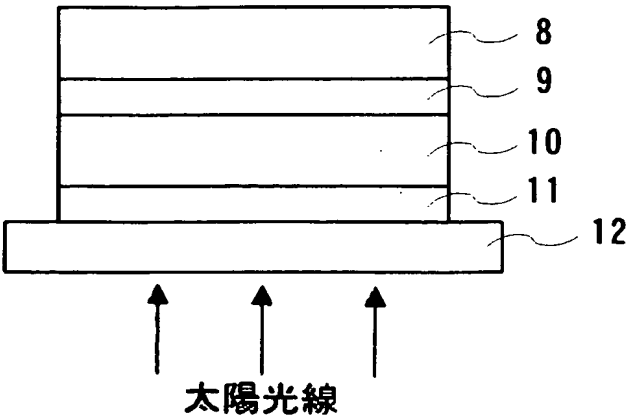
【図 5】



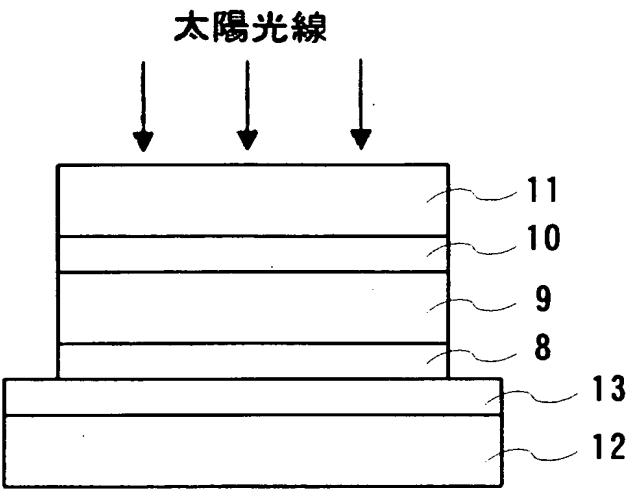
【図 6】



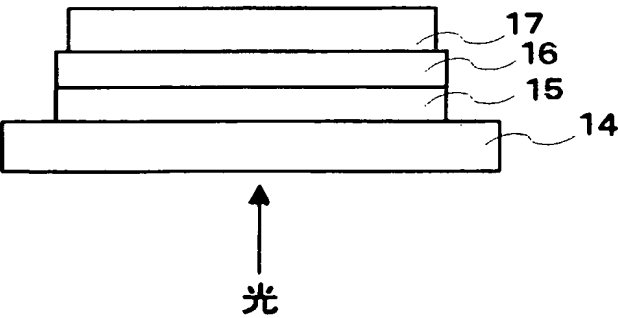
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 可視光領域だけでなく赤外線領域においても透過性に優れ、しかも低抵抗値を有する酸化物透明電極膜を提供する。

【解決手段】 チタンを含有する酸化インジウムを主成分とし、該酸化インジウムは結晶質であり、該酸化インジウムのインジウムがチタンに、チタン／インジウムの原子数比で 0. 0 0 3 ～ 0. 1 2 0 の割合で置換され、かつ酸化物透明電極膜の比抵抗が  $5. 7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  以下であることを特徴とする。チタン／インジウムの原子数比で 0. 0 0 3 ～ 0. 0 5 0 の割合で、かつ酸化物透明電極膜の比抵抗が  $4. 0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  以下であることがさらに好ましい。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 3 2 4 8 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 8 3 3 0 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区新橋 5 丁目 1 1 番 3 号

氏 名

住友金属鉱山株式会社